

Pembuatan Resin *Phenol Formaldehyde* Sebagai Prekursor Untuk Preparasi Karbon Berpori:

Pengaruh Jenis Turunan Phenol Terhadap Karakteristik Resin dan Karbon

Nuryati^{1,*} dan Imam Prasetyo²

¹⁾ Jurusan Teknik Kimia Universitas Muhammadiyah Surakarta, Surakarta

²⁾ Jurusan Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

Abstract

Phenolic resin is the product of polycondensation between phenol (P) with formaldehyde (F). This research aims to study synthesis of phenol formaldehyde resin modified by adding the reactant in the form of phenol derivatives, such as tertiary butyl phenol (T), resorcinol (R) and hydroquinone (H). The product is applied as precursor for making porous carbon.

Reaction of phenol formaldehyde was carried out in a stirred reactor at temperature of 90°C for 1 to 3 hours. KOH was used as catalyst. Para Toluene Sulfonic Acid (pTSA) was added to the resin as a cross linking catalyst. Carbonization process was carried out by pyrolysis at the temperature of 800°C for 1 hour. The results showed that PF and PFT resins had high density of 1.18g/cm³. PF resin had the hardness value of 17.2 g/mm². The iodine number of the PF and PFT carbon was 862.3 mg/g and 794.16 mg/g, respectively. The surface area of the PF and PFT carbons were 836.7m²/g and 702.7m²/g, respectively.

Keywords: phenolic resins, porous carbon, iodine number, surface area.

Abstrak

Resin *phenolic* merupakan hasil polikondensasi antara *phenol* (P) dengan *formaldehyde* (F). Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pembuatan resin *phenol formaldehyde* yang dimodifikasi dengan menambahkan reaktan turunan *phenol* seperti tersier butil *phenol* (T), *resorcinol* (R) dan *hidroquinon* (H). Resin yang dihasilkan digunakan sebagai prekursor pembuatan karbon berpori.

Reaksi polimerisasi *phenol formaldehyde* dilakukan dalam reaktor berpengaduk pada suhu 90°C. KOH digunakan sebagai katalisator dan reaksi berlangsung 1-3 jam. *Para Toluene Sulfonic Acid* (pTSA) ditambahkan sebagai katalisator *crosslinking*. Proses pirolisis resin dilakukan pada suhu 800°C selama 1 jam untuk menghasilkan karbon berpori. Hasil karakterisasi dari keempat jenis resin tersebut menunjukkan bahwa densitas tertinggi adalah resin PF dan resin PFT, sebesar 1,18 g/ cm³. Resin PF memiliki kekerasan tertinggi yaitu sebesar 17,20 g/mm². Hasil karakterisasi terhadap karbon menunjukkan bilangan *iodin* karbon PF sebesar 862,32 mg/g dan karbon PFT sebesar 794,16 mg/g. Karbon PF dan karbon PFT memiliki luas permukaan masing-masing sebesar 836,7 m²/g dan 720,7 m²/g.

Kata kunci: resin *phenolic*, karbon berpori, bilangan iodin, lebar permukaan

Pendahuluan

Salah satu bahan dasar untuk pembuatan material karbon berpori adalah resin sintesis berbasis *phenolic resin*. Resin ini mempunyai sifat lebih keras, tidak mudah terbakar, dan daya serap air lebih rendah (Rosarica, 2003).

Resin *phenol formaldehyde* merupakan hasil polimerisasi kondensasi antara *phenol* dengan *formaldehyde*. Keberhasilan reaksi polimerisasi dipengaruhi oleh suhu, pH, jenis katalisator dan perbandingan pereaksi (Poljansek and Krajnc, 2005). Polimerisasi *phenol formaldehyde* merupakan polimerisasi kondensasi, yang didahului dengan reaksi adisi. Tahap pertama,

reaksi adisi antara *phenol* dan *formaldehyde* menghasilkan turunan *methylolphenol* pada posisi *orto* maupun *para*. Hasil reaksi akan mengalami reaksi kondensasi antara gugus CH₂OH dan atom *hidrogen* dari inti *benzene*, dengan hasil samping air.

Pembentukan resin *phenol formaldehyde* dikenal 2 jenis yaitu resin resol untuk katalisator basa dan resin novolak untuk katalisator asam (Kirk dan Othmer, 1981). Pembuatan resin *phenol formaldehyde* telah banyak dilakukan. Lenghaus, dkk. (2001) meneliti pembuatan resin menggunakan *para alkil phenol* dan *dimetil phenol* sebagai pengganti *phenol* yang direaksikan dengan *formaldehyde*. Poljansek dan Krajnc (2005) membuat resin dari *phenol formaldehyde* menggunakan katalisator NaOH.

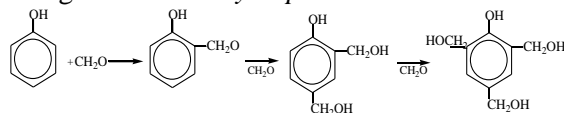
*Alamat korespondensi: e-mail: nuryati77@yahoo.com

Ibrahim (2007) melakukan modifikasi terhadap resin *phenol formaldehyde* dengan penambahan lignin. Novacov (2008) membuat resin *phenol formaldehyde* dengan pelarut *hexamethylene tetramine*.

Untuk mendapatkan resin yang baik, digunakan katalisator dan perbandingan *phenol* dengan *formaldehyde* yang berbeda. Zulkaidir (1997) menyatakan kondisi polimerisasi resin *phenol formaldehyde* terbaik adalah 1:2,8 untuk *phenol* dan *formaldehyde* dengan katalisator KOH dan 1:0,8 dengan katalisator *asam oksalat dihidrat*. Pembuatan resin *phenol formaldehyde* dimodifikasi dengan menambahkan turunan *phenol* yang berupa *tertiary butylphenol*, *resorcinol* dan *hidroquinon*. Keberhasilan proses modifikasi resin *phenol formaldehyde* diidentifikasi dengan uji densitas dan uji kekerasan.

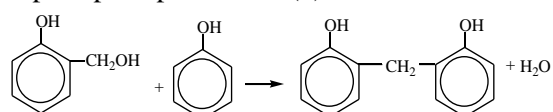
Reaksi pembentukan *phenol formaldehyde* melalui beberapa tahapan, yaitu:

1. Reaksi adisi *phenol formaldehyde* yang menghasilkan *methylol phenol*.



... (1)

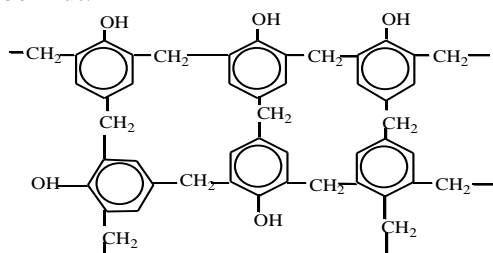
2. Reaksi kondensasi dari *methylol phenol* dan *phenol* yang membentuk *metilen bridge* seperti pada persamaan (2).



... (2)

3. Pembentukan struktur jaring

Proses pembentukan struktur jaring dimulai dengan pembentukan *orto* atau *para* *hidroksimetil phenol* yang kemudian bereaksi dengan molekul *phenol* lain membentuk jembatan *metilen*. Pembentukan struktur jaring *phenol formaldehyde* adalah sebagai berikut.



Gambar 1. Struktur jaring *phenol formaldehyde*

Proses pirolisis digunakan untuk mengubah *phenol formaldehyde* resin menjadi karbon. Nitrogen dialirkan untuk mencegah masuknya oksigen ke dalam reaktor dan berfungsi sebagai *carrier gas* yang membawa gas yang terbentuk.

Metode Penelitian

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan untuk pembuatan *phenol-formaldehyde* resin adalah *phenol* berupa kristal tak berwarna mempunyai rapat massa 0,815 g/mL dan kemurnian 96%, *formaldehyde* rapat massa 1,075 g/mL dengan kadar 25,59%, *tertier butil phenol* berupa padatan dengan rapat massa 0,92 g/mL, *resorcinol* berupa padatan yang memiliki kelarutan dalam air sebesar 110g/100 mL air pada suhu 20°C, *hidroquinon* memiliki rapat massa 1,3 g/mL dan kelarutan dalam air 5,9 g/100mL air pada 20°C, HCl kadar 36%, KOH berupa serbuk padatan pro-analisis dari e-Merck, *para toluene sulfonic acid* (pTSA), gas Nitrogen (N₂) dibeli dari PT Aneka Gas dengan kemurnian 99,95%

Cara Penelitian

Penelitian dilakukan dalam dua tahap, yaitu tahap sintesis resin *phenol formaldehyde* dan tahap pirolisis yang dilanjutkan karakterisasi.

1. Reaksi polimerisasi *phenol formaldehyde* dijalankan di dalam labu leher tiga pada suhu 90°C dan diaduk agar campuran menjadi homogen. Saat suhu mencapai 90°C, katalisator KOH dimasukkan dan reaksi dibiarkan selama 1 - 3 jam. Sebelum dilakukan *crosslinking*, *phenol formaldehyde* hasil polimerisasi kemudian didistilasi hampa pada suhu 60°C. Distilasi dihentikan ketika *phenol formaldehyde* sudah terlihat kental dan berwarna agak kekuningan kemudian dinetralkan dengan HCl, dan didinginkan. Setelah dingin *phenol formaldehyde* dicampur dengan *para Toluene Sulfonic Acid* (pTSA) sebanyak 5%. Campuran dimasukkan ke dalam cetakan untuk dipanaskan pada suhu $\pm 100^\circ\text{C}$ selama ± 15 menit, kemudian resin padat dikarakterisasi densitas dan kekerasannya.
2. Produk dari resin yang telah diayak diambil beberapa gram dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis. Kemudian N₂ dialirkan untuk mengusir oksigen, *preheater* dinyalakan dan pemanas reaktor dihidupkan sampai suhu $\pm 800^\circ\text{C}$ dan ke dalam reaktor terus dialiri

dengan gas N_2 selama kira-kira 3 jam. Setelah dingin, karbon dikarakterisasi dengan pengujian bilangan *iodin* dan pengukuran BET *surface area*.

Hasil dan Pembahasan

Resin yang digunakan sebagai prekursor pembuatan karbon berpori dibuat dari polimerisasi *phenol* (P), *formaldehyde* (F) dan turunan *phenol* yaitu *tertiary butylphenol*, *hidroquinon* dan *resorcinol*. Selanjutnya resin PF adalah resin *phenol formaldehyde*, resin PFT adalah resin *phenol formaldehyde tertiary butylphenol*, resin PFH adalah resin *phenol formaldehyde hidroquinon* sedangkan resin PFR adalah resin *phenol formaldehyde resorcinol*.

Densitas suatu resin dapat menunjukkan keteraturan dan kerapatan struktur molekul resin tersebut. Keteraturan struktur jaring suatu resin dipengaruhi oleh ukuran gugus dan posisi gugus pada turunan *phenol*. Ukuran gugus didekati dengan ukuran jari-jari atom, yang dianggap sama dengan setengah dari jarak ikatan antara dua atom. Hasil perhitungan pendekatan besarnya ukuran gugus pada turunan *phenol* dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Ukuran gugus pada berbagai turunan *phenol*

Jenis Gugus	Ukuran (Å)
-OH	0,480
-C ₄ H ₉	4,840

(Solomons dan Fryhle, 2004)

Posisi gugus pada *orto*, *meta* maupun *para* terhadap *phenol* serta proses pembuatan resin mempengaruhi struktur resin yang dihasilkan. Densitas berbagai hasil resin dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Densitas berbagai jenis resin

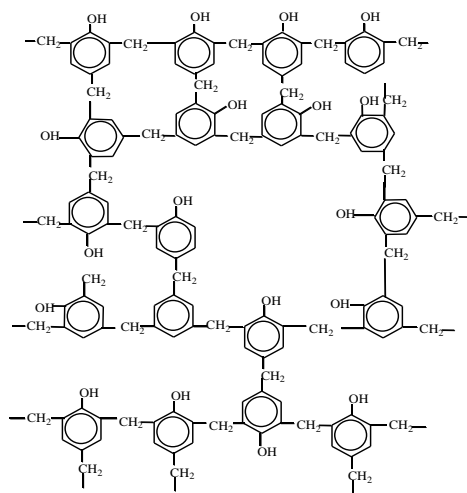
Jenis Resin	Ukuran gugus (Å)	Densitas (g/cm ³)
PF	-	1,18
PFH	0,480	1,13
PFR	0,480	1,05
PFT	4,840	1,18

Dari Tabel 2 terlihat bahwa semakin besar ukuran gugus yang dimiliki oleh turunan *phenol* maka densitas resin semakin kecil kecuali untuk resin PFT. Jika ukuran gugus kecil, struktur jaring tersusun semakin rapat. Posisi jembatan *metilen* yang mengisi *orto* atau *para* mempengaruhi teratur tidaknya struktur molekul resin. Keteraturan posisi jembatan *metilen* ini

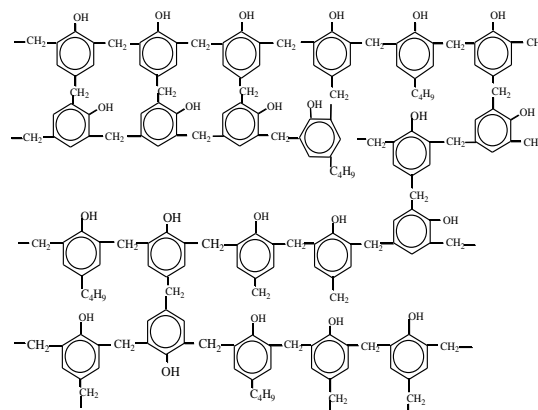
menjadikan tingginya kerapatan resin sehingga memiliki densitas tinggi.

Resin PFT memiliki densitas yang sama dengan resin PF yaitu 1,18 g/cm³, meskipun bentuk struktur jaring dari resin tersebut berbeda. Jika dilihat dari struktur jaring pada Gambar 3, gugus C₄H₉ pada *tertiary butylphenol* menempati posisi *para* sehingga jembatan *metilen* hanya terjadi pada 2 *orto* saja. Letak gugus pada posisi *para* tidak menghalangi terbentuknya jembatan *metilen* terhadap *phenol formaldehyde* di bawahnya. Akan tetapi, gugus C₄H₉ memiliki ukuran sebesar 4,840 Å untuk ikatan terhadap posisi *orto*. Jika dilihat dari besarnya ukuran dari gugus tersebut, seharusnya resin PFT memiliki densitas lebih kecil dari resin yang lain. Gugus C₄H₉ bukan merupakan gugus rantai panjang sehingga tidak memerlukan ruang yang besar untuk membentuk struktur jaring polimer.

Struktur jaring yang terbentuk dari berbagai jenis resin ditunjukkan oleh Gambar 2 sampai dengan Gambar 5 yang menunjukkan posisi

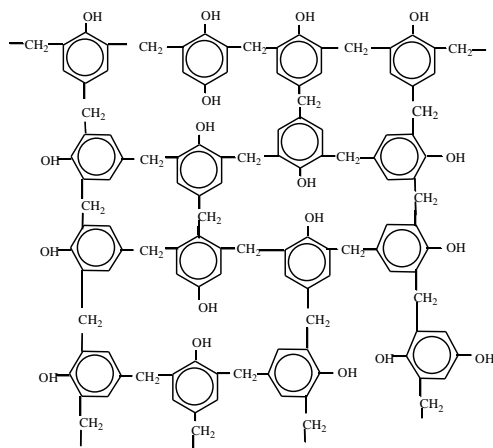


Gambar 2. Struktur jaring resin PF

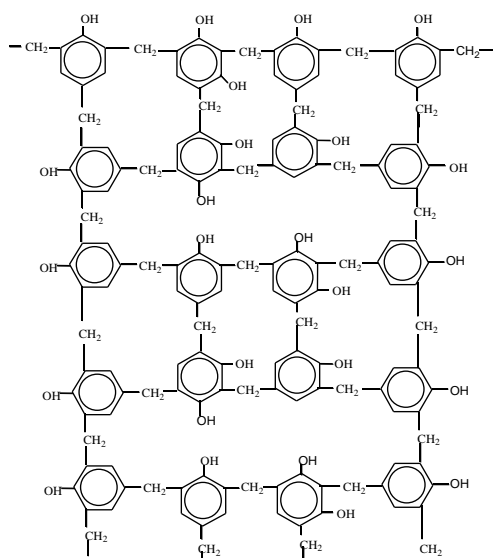


Gambar 3. Struktur jaring resin PFT

ikatan *metilen* terjadi pada posisi *orto* dan *para*. Struktur jaring yang terbentuk dari keempat jenis resin, tergantung posisi jembatan *metilen* berada dan ukuran gugus yang dimiliki masing-masing molekul. Semakin kecil ukuran gugus maka struktur jaring resin tersebut memiliki kerapatan yang tinggi sehingga densitas semakin besar.



Gambar 4. Struktur jaring resin PFH



Gambar 5. Struktur jaring resin PFR

Densitas yang dimiliki resin PFR sedikit lebih rendah dibandingkan resin PFH. Hal ini disebabkan karena adanya perbedaan posisi gugus OH pada *resorcinol* dan *hidroquinon*. Gugus OH yang melekat pada *resorcinol* terletak pada posisi *meta*, sehingga akan menghalangi terbentuknya jembatan *metilen* terhadap *phenol formaldehyde* berikutnya. Gugus OH yang melekat pada *hidroquinon* menempati posisi *para* sehingga struktur jaring yang terbentuk lebih rapat.

Kekerasan didefinisikan sebagai kemampuan suatu material untuk menahan beban identasi atau penetrasi (penekanan). Pengujian resin dilakukan dengan menggunakan metode *Vickers Hardness* (HV).

Tabel 3. Ukuran gugus dan kekerasan resin

Jenis Resin	Ukuran gugus (Å)	Kekerasan (g/mm ²)
PF	-	14,57
PFH	0,480	14,55
PFR	0,480	14,36
PFT	4,840	17,20

Terlihat pada Tabel 3, kecenderungan resin yang memiliki gugus pada posisi *para* mempunyai kekerasan tinggi. Besarnya nilai kekerasan suatu resin dipengaruhi oleh posisi gugus yang menempel pada turunan *phenol*. Struktur resin dengan gugus pada posisi *para* menjadikan jembatan *metilen* terjadi hanya pada posisi 2 *orto*, tetapi masih bisa terjadi ikatan *crosslink* dengan *phenol formaldehyde* berikutnya. Struktur jaring yang terbentuk tersusun lebih rapi dan teratur. Resin PFT dan resin PFH memiliki gugus pada posisi *para* seperti yang ditunjukkan Gambar 3 dan Gambar 4. Hal ini menunjukkan tidak semua resin yang memiliki densitas tinggi nilai kekerasannya tinggi. Resin dengan permukaan rata, tidak ada rongga dan tahan terhadap beban tekan yang besar akan memiliki kekerasan yang tinggi. Aspek lain yang berpengaruh terhadap besar kecilnya nilai kekerasan resin adalah proses pembentukan padatan resin. Pada kecepatan pemanasan resin yang tinggi akan menyebabkan terperangkapnya air. Terbentuknya rongga pada proses pemanasan resin berpengaruh terhadap besar kecilnya nilai kekerasan sehingga proses preparasi dalam pembuatan resin mempunyai pengaruh yang penting terhadap kekerasan.

Daya jerap suatu karbon terhadap iodine mengindikasikan kemampuan karbon untuk mengadsorpsi komponen dengan berat molekul rendah. Karbon dengan kemampuan menyerap iodine tinggi berarti memiliki luas permukaan spesifik yang lebih besar dan memiliki struktur *microporous* dan *mesoporous* yang lebih banyak.

Pengujian bilangan iodine dilakukan pada semua karbon hasil pirolisis. Hasil pengujian disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4 memperlihatkan semakin besar densitas resin, karbon yang dihasilkan memiliki daya jerap terhadap iodine tinggi. Densitas resin yang tinggi menunjukkan tingkat kerapatan dari struktur resin tinggi, sehingga setelah dipirolisis

akan terbentuk karbon dengan struktur yang teratur pula. Karbon yang memiliki bilangan *iodin* tinggi sesuai dengan standar SNI, yaitu besarnya bilangan iodin karbon lebih besar dari 750 mg/g, adalah karbon PF dan PFT. Hal ini menunjukkan bahwa struktur resin yang memiliki gugus pada posisi para terhadap molekul *phenol* menghasilkan struktur resin yang rapi sehingga setelah dipirolisis terbentuk karbon yang teratur.

Tabel 4. Bilangan iodin dan luas permukaan dari berbagai jenis *phenol*

Jenis Karbon	Densitas (g/cm ³)	Bilangan iodin (mg/g)	Luas permukaan, (m ² /g)
Karbon PFR	1,05	483,52	123,6
Karbon PFH	1,13	680,92	631,4
Karbon PFT	1,18	794,16	702,7
Karbon PF	1,18	862,32	836,7

Tabel 4 menunjukkan juga kecenderungan bahwa semakin besar bilangan iodin maka *surface area* karbon tersebut tinggi. Analisis *surface area* dengan metode BET dalam penelitian menghasilkan karbon yang memiliki *surface area* tinggi adalah karbon PF dan PFT.

Kesimpulan

Jenis turunan *phenol* sebagai reaktan dalam reaksi polimerisasi *phenol* dengan *formaldehyde* berpengaruh pada proses pembuatan resin sebagai prekursor dalam pembuatan karbon berpori. Resin PF dan PFT memiliki densitas yang paling tinggi yaitu 1,18 g/cm³. Daya jerap karbon terhadap iodin tertinggi dimiliki oleh karbon PF dan PFT. Karbon hasil pirolisis resin PF dan PFT memiliki *surface area* sebesar 836,7 m²/g dan sebesar 702,7 m²/g.

Daftar Pustaka

- Ibrahim, M., 2007. Formulation of lignin phenol formaldehyde resins as a wood adhesive, The Malaysian Journal of Analytical Sciences, Universiti Sains Malaysia, Minden, Pulau Pinang, Malaysia, 213-218.
- Kirk, R. E., dan Othmer, D. F., 1981. Encyclopedia of chemical technology, Vol. 4 dan Vol. 18, Mc. Graw Hill Book Company, New York.
- Lenghaus, K., Qiao, G. G., Solomon, D. H., Gomez, C., Reinoso, F. R. and Escribano, A. S., 2001. Controlling carbon microporosity: the structure of carbons obtained from different phenolic resin precursors, Polymer Science Group, Department of Chemical Engineering, The University of Melbourne, Parkville, Victoria 3010, Australia, 743-749.
- Novacov, 2008. Reaction of phenol formaldehyde novolac resin and hexamethylene-tetramine in OH containing solvents as medium, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, Bulgaria, 29-34.
- Poljansek, I., dan Krajnc, M., 2005. Characterization of phenol-formaldehyde prepolymer resins by in line FT-IR spectroscopy, Scientific Paper, Ljubljana, Slovenia.
- Rosarica, B., 2003. Pembuatan resin phenol formaldehyde: pengaruh penambahan hexamine, Laboratorium Teknologi Polimer Tinggi Jurusan Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Zulkaidir, 1997. Karakterisasi resin phenol formaldehyde dari hasil polimerisasi kondensasi dengan perbandingan tertentu, Skripsi. USU, Medan.